

# Method for orientation controlling growth of high-Tc ferroelectric film and prototype device of ferroelectric memory

Publication number: CN1379460

Publication date: 2002-11-13

Inventor: YANG BIN (CN); HU WEISHENG (CN); CHEN YANFENG (CN)

Applicant: UNIV NANJING (CN)

Classification:

International: H01L21/00; H01L21/70; H01L21/00; H01L21/70; (IPC1-7) H01L21/70; H01L21/00

- European:

Application number: CN20011013731 20010627

Priority number(s): CN20011013731 20010627

Report a data error here

## Abstract of CN1379460

A method of oriented growing control of high Tc ferroelectric film and its ferroelectric memory prototype device utilize pulse-laser-deposit (PLD) method to generate high Tc ferroelectric films on the substrate mainly with Bi3TiNbO9(BTN) and Bi3TiTaO9(BTT), and an electrostatic field E is added vertically to the substrate surface during growing of the film with the temperature below Tc. The ferro-electric memory prototype device obtained by using this invented growing method has large remanent polarization, good performance of anti-fatigue and fairly good practical prospect.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01L 21/70

H01L 21/00

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01113731.2

[43] 公开日 2002 年 11 月 13 日

[11] 公开号 CN 1379460A

[22] 申请日 2001.6.27 [21] 申请号 01113731.2

[71] 申请人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路 22 号

[72] 发明人 杨 彬 胡卫生 陈延峰

刘治国 闵乃本

[74] 专利代理机构 南京知识律师事务所

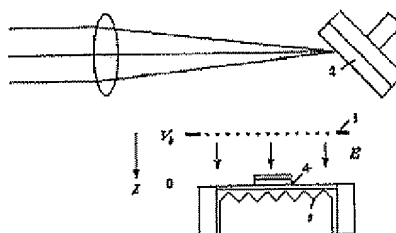
代理人 陈建和

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 4 页

[54] 发明名称 高  $T_c$  铁电薄膜取向控制生长方法及铁电存储器原型器件

[57] 摘要

高  $T_c$  铁电薄膜取向控制生长方法及铁电存储器原型器件, 利用脉冲激光沉积方法 (PLD) 在衬底上生长高  $T_c$  铁电薄膜, 生长的铁电薄膜主要为  $\text{Bi}_2\text{TiNbO}_6$  (BTN) 和  $\text{Bi}_2\text{TiTaO}_6$  (BTT), 在薄膜的生长过程中外加一个与衬底表面垂直的静电场  $E$ , 生长温度低于  $T_c$ 。本发明提供了一种高  $T_c$  铁电薄膜取向控制生长方法, 用此生长方法得到铁电存储器原型器件, 其剩余极化较大, 抗疲劳性好, 具有较好的实用前景。



ISSN 1008-4274

1、高  $T_C$  铁电薄膜取向控制生长方法，其特征是利用脉冲激光沉积方法 (PLD) 在衬底上生长高  $T_C$  铁电薄膜，生长的铁电薄膜主要为  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  (BTN) 和  $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$  (BTT)，在薄膜的生长过程中外加一个与衬底表面垂直的静电场  $E$ ，生长温度低于  $T_C$ 。

2、由权利要求 1 所述的高  $T_C$  铁电薄膜取向控制生长方法其特征是衬底材料是： $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ ， $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  和  $\text{Si}(001)$ 。

3、由权利要求 1 所述的高  $T_C$  铁电薄膜取向控制生长方法，其特征是生长的铁电薄膜材料为  $\text{BiFeO}_3$ ； $\text{YMnO}_3$ ； $\text{ErMnO}_3$ ； $\text{HoMnO}_3$ ； $\text{YbMnO}_3$ ， $\text{PbNbO}_3$ ； $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ； $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ 。

4、由权利要求 1 所述的高  $T_C$  铁电薄膜取向控制生长方法，其特征是静电场  $E$  为 5 - 500 V/cm。

5、由权利要求 1 所述的高  $T_C$  铁电薄膜取向控制生长方法，其特征是生长铁电薄膜  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  (BTN) 和  $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$  (BTT)，静电场  $E$  为 80 - 150 V/cm。

6、高  $T_C$  铁电薄膜铁电存储器原型器件：其特征是在衬底材料  $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ ， $\text{Pt/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  和  $\text{Si}(001)$  上生长铁电薄膜  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  (BTN) 和 铋酸钛钽 (BTT)。

高  $T_c$  铁电薄膜取向控制生长方法及铁电存储器原型器件

本发明属新材料和新技术领域, 涉及铁电薄膜新材料研究、实时电场诱导铁电薄膜取向控制生长技术及高  $T_c$  铁电存储器原型器件的制备。

铁电薄膜的弹、压、介电、电光和声光性质与其晶体取向有着密切的关系。而实用的铁电薄膜光电子器件均要求其具有特定的取向或外延结构, 如:  $\text{PbTiO}_3$  应用于热释电探测器, 要求 (001) 取向, 以获得最大的热释电效应;  $\text{Sr}_2\text{Ba}_2\text{NbO}_7$  应用于电光调制器, 要求 (001) 取向; 而  $\text{LiNbO}_3$  的压电应用也要求 (001) 取向。

非挥发性铁电存储器是一种利用铁电材料的剩余极化 ( $P_r$ ), 来实现信息存储的一种存储器。由于剩余极化在无外场作用的情况下, 可以长时间的保持, 不需要频繁的刷新, 因而铁电存储器的能耗极低, 而且在掉电情况下信息也不会损失, 保证了数据的安全性等优点。再加上铁电存储器具有很强的抗辐射性。因此, 在信息存储及信号处理等领域有着广阔的应用前景。制做非挥发性铁电存储器的理想材料应具备如下特点: 大的剩余极化, 小的矫顽场和很好的抗疲劳特性。目前,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  (PZT) 和  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) 这两种物质是被广泛使用的铁电材料。其中, PZT 具有很大的剩余极化, 但抗疲劳性能较差; 而 SBT 的抗疲劳性虽然很好, 但剩余极化却较小。另一方面 SBT 这一类的层状铁电氧化物薄膜倾向于沿  $c$  轴方向生长, 而他们的自发极化  $P$  的方向却均在  $a$ - $b$  平面内。这就导致了该种材料在制备成薄膜后显示出较小的剩余极化。

本发明的目的是: 提供一种高  $T_c$  铁电薄膜取向控制生长方法及一种铁电存储器原型器件, 其抗疲劳性好, 剩余极化较大, 具有较好的实用前景。

本发明的目的是这样实现的: 高  $T_c$  铁电薄膜取向控制生长方法及铁电存储器原型器件: 利用脉冲激光沉积方法 (PLD) 在衬底上生长高  $T_c$  铁电薄膜, 生长的铁电薄膜主要为  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  (BTN) 和  $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$  (BTT), 在薄膜的生长过程中外加一个与衬底表面垂直的静电场  $E$ 。

本发明所选用的材料主要为  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  (BTN) 和  $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$  (BTT), 其居里温度  $T_c$  为  $940^\circ\text{C}$  和  $870^\circ\text{C}$ 。

生长时静电场  $E$  的范围为:  $5\text{ V/cm}$ - $500\text{ V/cm}$ 。

由于铁电材料存在的自发极化  $P$  在薄膜生长时可与外加静电场  $E$  发生相互作用, 改变了薄膜的表面自由能  $G$ , 使自发极化  $P$  在某种程度上沿静电场  $E$  的方向排列, 进而影响薄膜的取向。为了实现这一目的, 要选用居里点  $T_c$  高于薄膜生长温度 ( $600^\circ\text{C}$ ) 的铁电氧化物材料, 以保证生长时薄膜材料具有可与静电场  $E$  相互作用的自发极化  $P$ 。

本发明的目的就是用上述方案, 选用高  $T_c$  的层状铁电氧化物材料, 用经过改进的 PLD 系统制备铁电氧化物薄膜, 在薄膜生长过程中原位加一静电场, 从而达到控制薄膜取向, 改善薄膜性质的目的。

本发明的技术方案中选择的衬底材料是:  $\text{Pb}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ,  $\text{Pb}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  和  $\text{Si}(001)$

等衬底材料,并选用高  $T_c$  层状铁电氧化物材料 (BTN, BTT 等),利用 PLD 法制备铁电薄膜。即制成铁电存储器原型器件。

本发明的特点是:提供了一种高  $T_c$  铁电薄膜取向控制生长方法,用此生长方法得到铁电存储器原型器件,其剩余极化较大,抗疲劳性好,具有较好的实用前景。本发明的科学价值在于,首次将原位电场诱导薄膜取向生长的方法引入铁电存储材料的制备过程中。利用电场与铁电材料自发极化的耦合来达到控制薄膜取向的目的。其应用价值在于,进一步发展了一种薄膜制备的方法,并且找到了一种有较大的自发极化,较小的矫顽场和良好的抗疲劳特性等优点的铁电材料。

以下结合附图并通过实施例对本发明作进一步说明:

图 1 为本发明制备高  $T_c$  层状铁电氧化物薄膜的原位电场诱导 PLD 薄膜生长系统的结构示意图:

图 2 (a)、(b) 是分别为生长时加及不加电场的 BTN 薄膜的 XRD 衍射图。图中显示,加电场生长的 BTN 薄膜的 (115) 和 (107) 面衍射强度与不加电场生长的 BTN 薄膜相比有了极大的增强,而 c 取向的晶面则完全消失。这说明电场成功的抑制了 BTN 薄膜的 c 取向而增强了 a-b 取向的面的分量。

图 3 是用原位电场诱导生长的 Pt/BTN/Pt 原型器件的电滞回线。从图中可以看出,在 6V 的测量电压下,其  $2Pr \sim 11.2 \mu C/cm^2$ ,远大于不加电场生长的 Pt/BTN/Pt 原型器件。

图 4 为两种薄膜表面形貌 SEM 照片。图中明显可以看出原位电场诱导生长的 BTN 薄膜的晶粒尺寸 (120 nm, 如图 4 (b) 所示) 大于不加静电场生长的 BTN 薄膜的晶粒尺寸 (70 nm, 如图 4 (a) 所示)。说明电场也有助于薄膜晶粒尺寸的增加。

图 5 为原位电场诱导生长的 Pt/BTN/Pt 原型器件的疲劳实验结果。如图所示,在反转次数大于  $10^{10}$  时, BTN 薄膜没有任何明显的疲劳迹象。说明用新方法制备的 BTN 薄膜有极好的抗疲劳特性。

如图 1 所示,电场的施加装置是:在生长过程中使用金属网栅做上电极,衬底台做下电极,在衬底表面的垂直方向施加一原位静电场,选择合适的电场强度对薄膜的结构和取向进行控制。静电场的强度为 5 - 500 V/cm。

铁电薄膜的制备,利用原位电场诱导 PLD 技术对薄膜的结构和取向进行控制,从而改善了薄膜的铁电性,同时也保证了其自身的均匀性。该技术的关键在于选择合适的电场强度,并确保电场均匀;合适的 BTN 靶材 (考虑到 Bi 易挥发,我们选用了 Bi 过量 20% 的富 Bi 靶,以保证薄膜中含有适当化学计量比的 Bi);合适的衬底温度 (600°C~700°C);合适的生长室氧气气压 (200 mTorr)。图中

1. KrF 准分子激光器 1, 波长 248 nm, 能量密度  $2 J/cm^2$ 。
2. BTN 靶材 2, 其中 Bi 过量 10-30%, 一般过量 20% 较好。
3. 上电极金属网栅 3, 既保证了电场的均匀性, 又保证了激光溅射出的物质能顺利的到达样品。
4. 衬底台 4 和电阻炉 5。衬底台能以恒定的速度旋转, 保证了薄膜的均匀性, 而电阻炉可在 20°C~900 °C 之间的任一温度保持恒定。外加的恒压源提供恒定的静电场。实施例中静电场的强度为 80 和 150 V/cm 两个点时没有明显变化, 生长室内保持 200 mTorr 的氧气压。

BTT 铁电氧化物薄膜的选择 BTT 靶材, 其中 Bi 适当过量。其它工艺条件与上述相同, 静电场的强度同上述。

用二氧化碳激光器, 能量密度大于上例一倍, 其它条件同上。其它大功率激光器也能得到类似结果。

上述实施例的衬底材料分别是: Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si, Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 和 Si(001), 能得到相同的结果。

利用本发明的产品及工艺方法可制作集成铁电和光电子器件或用作诱导其他材料取向生长的诱导层(如结构相同, 但居里点只有 310°C 的 SBT)。可广泛的应用在通讯, 信息及日常生活的各个领域。它具有体积小, 能耗低, 信息安全性好等优点。因其生长温度较低, 在很大程度上可与现有的半导体工艺相容。

总而言之, 用新方法制备的 Pt/BTN/Pt 原型器件, 经过各种测试手段的分析, 显示了良好的性能。证明了新方法的有效性, 同时证明了新材料 BTN 是一种优良的铁电存储器材料。

同样, 该方法可用于其它的高 T<sub>c</sub> 铁电氧化物: BiFeO<sub>3</sub>; YMnO<sub>3</sub>; ErMnO<sub>3</sub>; HoMnO<sub>3</sub>; YbMnO<sub>3</sub>; PbNbO<sub>3</sub>; Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>; Ni<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>Cl 等, 同上述生长温度的条件一样, 其条件是生长温度低于 T<sub>c</sub>。选用靶材时, 含 Bi 和稀土元素靶材过量 10-30%。这些实施例均没有超过本发明的范围。生长时静电场 E 的范围为 5 V/cm- 500 V/cm。

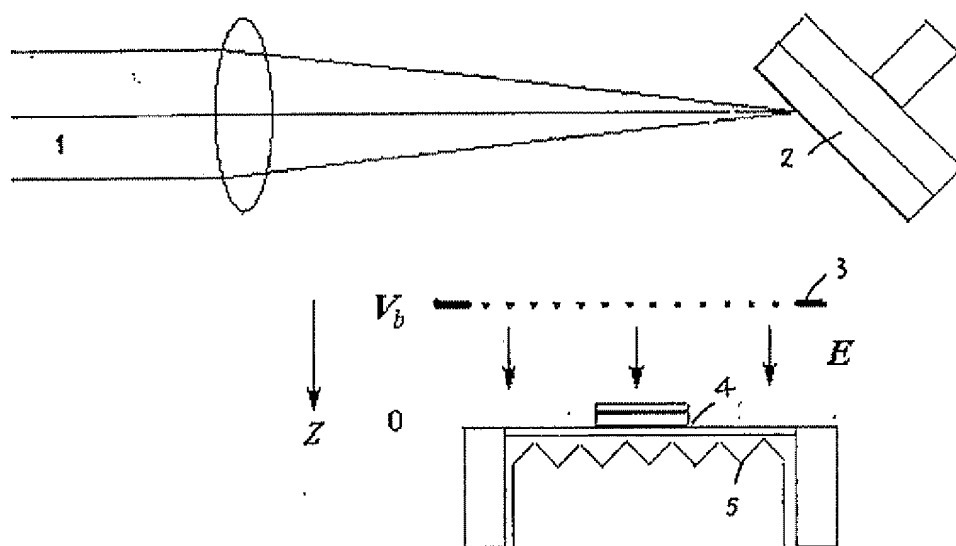


图 1

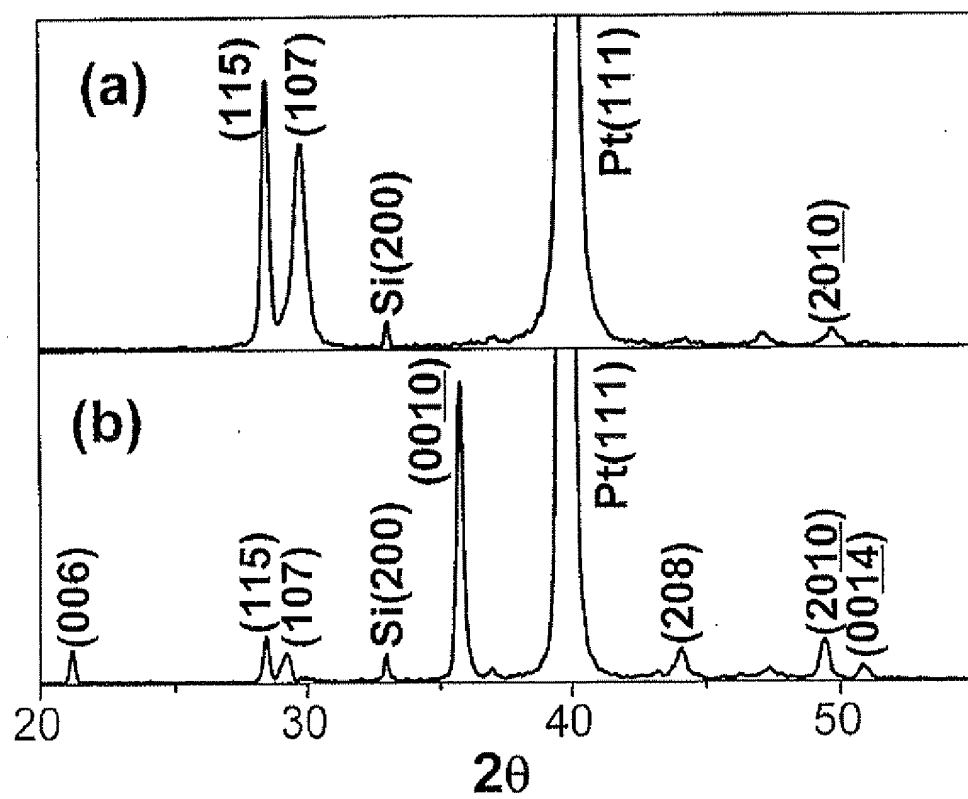


图 2



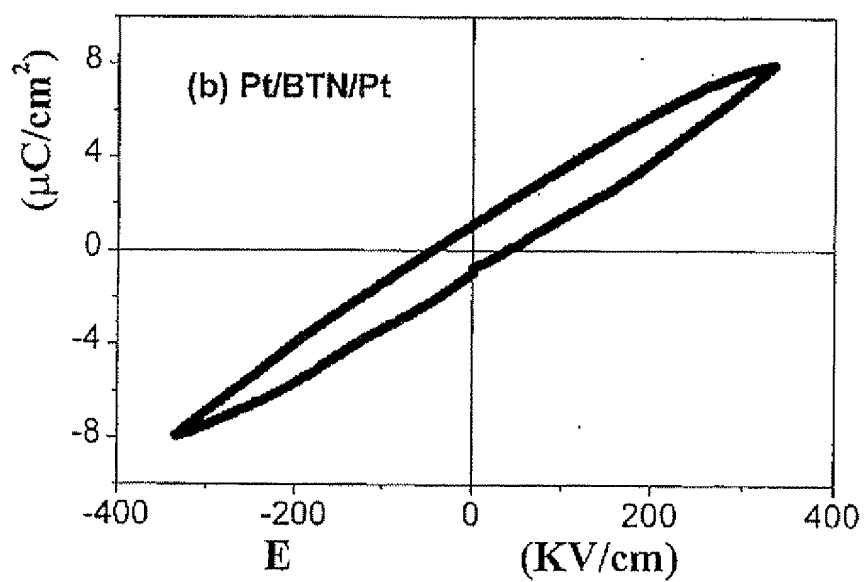
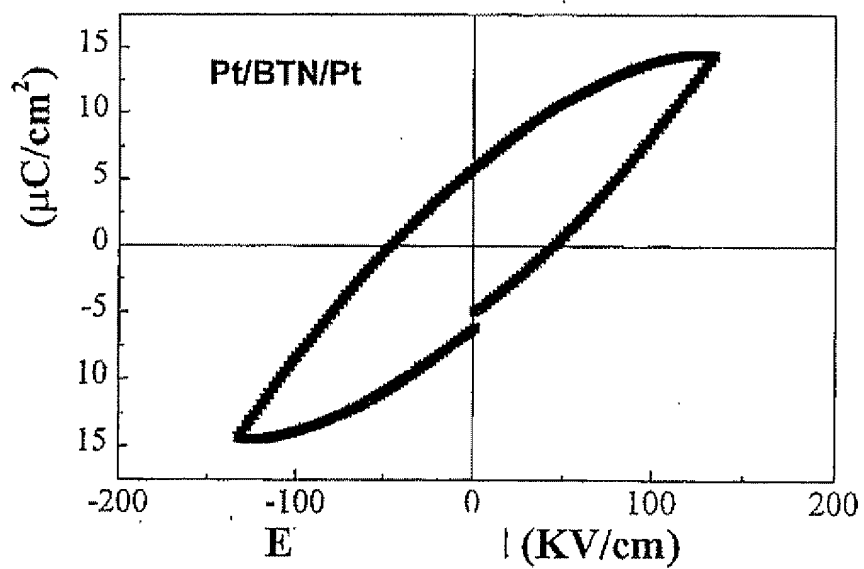


图 3

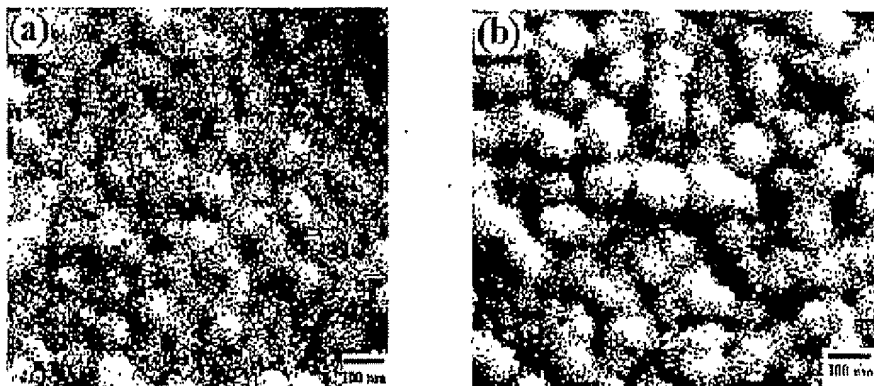


图 4

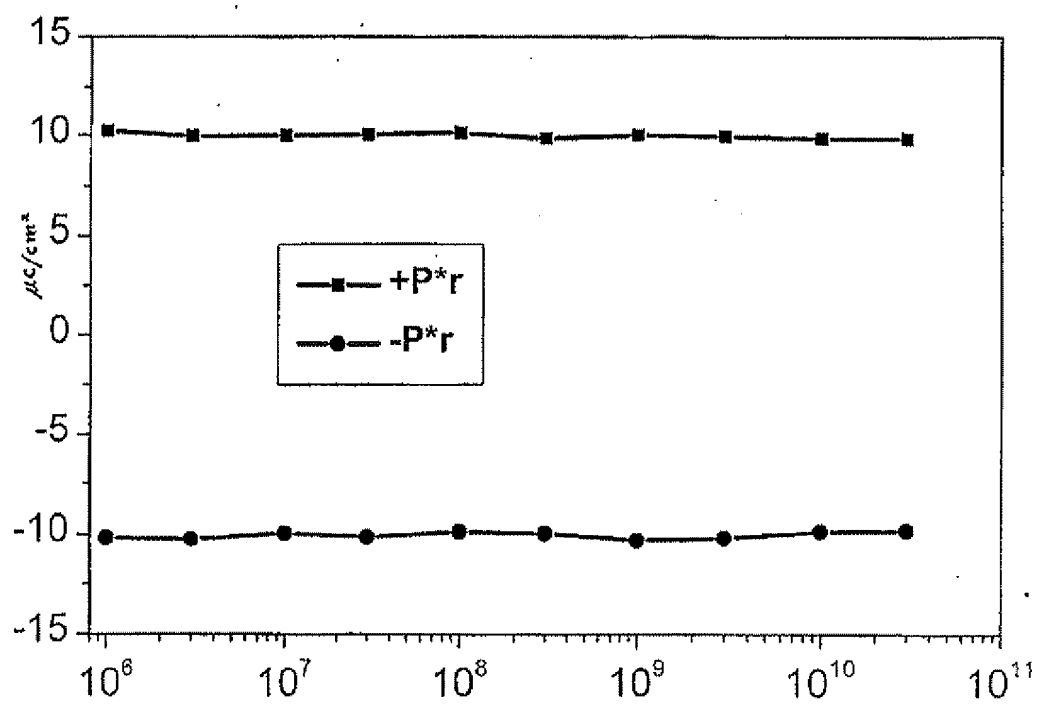


图 5